

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 07320757
PUBLICATION DATE : 08-12-95

APPLICATION DATE : 18-05-94
APPLICATION NUMBER : 06127166

APPLICANT : TOTO LTD;

INVENTOR : KUROISHI MASAHIRO;

INT.CL. : H01M 8/02 H01M 8/10

TITLE : SOLID ELECTROLYTIC FUEL CELL INTERCONNECTOR, AND ITS MANUFACTURE

ABSTRACT : PURPOSE: To provide an interconnector with high conductivity (low resistance), and a manufacturing method excellent in mass producibility capable of forming such an interconnector as a film of large area at low cost.

CONSTITUTION: A solid electrolytic fuel cell interconnector is a solid electrolytic fuel cell interconnector formed on an air electrode, which consists of a La-Sr-Mn perovskite oxide. This interconnector has a first layer formed on the air electrode surface, which consists of $\text{La}_{1-x}\text{M}_{x+y}\text{MnO}_3$ (M is one kind or more of Ca, Mg, and Sr, $0.05 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq y \leq 0.1$); and a second layer formed on the first layer, which consists of $\text{La}_{1-x}\text{M}_{x+y}\text{CrO}_3$ (M, x, y are the same as in the above). Its manufacturing method comprises the process of forming the first layer on the air electrode as a porous layer, and the process of applying a slurry coat of the second layer onto the porous first layer. The viscosity of the slurry used in this slurry coating is regulated to 1-480cps, and the slurry coating is carried out under pressurization or vacuum.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-320757

(43)Date of publication of application : 08.12.1995

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

H01M 8/10

(21)Application number : 06-127166

(71)Applicant : TOTO LTD

(22)Date of filing : 18.05.1994

(72)Inventor : AIZAWA MASANOBU
UENO AKIRA
KUROISHI MASAHIRO(54) **SOLID ELECTROLYTIC FUEL CELL INTERCONNECTOR, AND ITS MANUFACTURE**

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an interconnector with high conductivity (low resistance), and a manufacturing method excellent in mass producibility capable of forming such an interconnector as a film of large area at low cost.

CONSTITUTION: A solid electrolytic fuel cell interconnector is a solid electrolytic fuel cell interconnector formed on an air electrode, which consists of a La-Sr-Mn perovskite oxide. This interconnector has a first layer formed on the air electrode surface, which consists of $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{yMnO}_3$ (M is one kind or more of Ca, Mg, and Sr, $0.05 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq y \leq 0.1$); and a second layer formed on the first layer, which consists of $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{yCrO}_3$ (M, x, y are the same as in the above). Its manufacturing method comprises the process of forming the first layer on the air electrode as a porous layer, and the process of applying a slurry coat of the second layer onto the porous first layer. The viscosity of the slurry used in this slurry coating is regulated to 1-480cps, and the slurry coating is carried out under pressurization or vacuum.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.08.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 01.10.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-320757

(43) 公開日 平成7年(1995)12月8日

(51) Int. Cl. ⁹	識別記号	庁内登録番号	P I	技術表示箇所
H 0 1 M 8/02		Y 9444-4K		
8/10		9444-4K		

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平6-127166	(71) 出願人	000010087 東陶機器株式会社 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号
(22) 出願日	平成6年(1994)5月18日	(72) 発明者	相沢 正信 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内
		(72) 発明者	上野 晃 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内
		(72) 発明者	黒石 正宏 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 渡部 組

(54) 【発明の名称】 固体電解質燃料電池インターコネクター及びその製造方法

法

(57) 【要約】

【目的】 高導電性（低抵抗）のインターコネクター、及び、そのようなインターコネクターを低コストかつ大面積の膜として形成できる量産性に優れた製造方法を提供する。

【構成】 本発明の固体電解質燃料電池インターコネクターは、La-Sr-Mn系ペロブスカイト型酸化物からなる空気極上に形成された固体電解質燃料電池インターコネクターである。このインターコネクターは、 $La_{1-x}M_xO_{3-y}$ 、 MnO_3 （MはCa、Mg、Srの1種以上、 $0.05 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq 0.1$ ）からなる、上記空気極表面上に形成された第1層と、 $La_{1-x}M_xO_{3-y}$ 、 CrO_3 （M、x、y同上）からなる、上記第1層上に形成された第2層と、を具備する。上記第1層を、多孔性の層として、上記空気極上に形成する工程と、上記第2層を、上記多孔性第1層の上にスラリーコートする工程とを含み、このスラリーコートに用いるスラリーの粘度を1～480 cps に調整し、加圧下又は真空中においてスラリーコートする製造方法等も開示されている。

(2)

特開平7-320757

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 La-Sr-Mn（又はCo）系ペロブスカイト型酸化物からなる空気極上に形成された固体電解質燃料電池インターコネクターであって；La_{1-x}M_x、MnO₂（MはCa、Mg、Srの1種以上、0.05 ≤ x ≤ 0.5、0 ≤ y ≤ 0.1）からなる、上記空気極表面上に形成された第1層と、

La_{1-x}M_x、CrO₃（MはCa、Mg、Srの1種以上、0.05 ≤ x ≤ 0.5、0 ≤ y ≤ 0.1）からなる、上記第1層表面上に形成された第2層と、を具備することを特徴とする固体電解質燃料電池インターコネクター。

【請求項2】 上記第1層を、多孔性の層として、上記空気極上に形成する工程と、上記第2層を、上記多孔性第1層の上にスラリーコートする工程と、を含み；このスラリーコートに用いるスラリーの粘度を1～480 cpsに調整し、

加圧下又は真空下においてスラリーコートすることを特徴とする請求項1の固体電解質燃料電池インターコネクターの製造方法。

【請求項3】 上記多孔性第1層が孔径0.05～10 μmのオープンポアを含む請求項2記載の固体電解質燃料電池インターコネクターの製造方法。

【請求項4】 上記第1層を、粘度1～480 cpsのスラリーを用いて加圧下または真空下においてスラリーコートする工程と、

上記第2層をスラリーコートする工程と、を含むことを特徴とする請求項1の固体電解質燃料電池インターコネクターの製造方法。

【請求項5】 上記第1層を、粘度1～480 cpsのスラリーを用いて加圧下または真空下においてスラリーコートする工程と、

上記第2層を、シート接着焼成方式にて形成する工程と、を含むことを特徴とする請求項1の固体電解質燃料電池インターコネクターの製造方法。

【請求項6】 上記シート接着焼成方式に用いるグリーンシート厚が200 μm以下である請求項5記載の固体電解質燃料電池インターコネクターの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、固体電解質燃料電池のインターコネクター及びその製造方法に関する。特に、高導電性（低抵抗）のインターコネクター、及び、そのようなインターコネクターを低コストかつ大面積の膜として形成できる量産性に優れた製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】固体電解質燃料電池（以下SOFCと言う）には、多層構造の燃料極-固体電解質-空気極-インターコネクターで構成される発電セルを有するタイプのものがある。SOFCセルの各層は、一般的に、セラ

ミックスや金属の薄膜（厚さ数μm～数百μm）であり、各極材質の膜を、基体上に順次形成していく方法によってセルが製造される。このように形成されたSOFCセルの空気電極側に酸素（空気）を流し、燃料電極側にガス燃料（H₂、CO等）を流してやると、このセル内でO₂⁻イオンが移動して化学的燃焼が起り、空気電極と燃料電極の間に電位が生じ発電が行われる。

【0003】SOFCの発電効率を高めるためには、セル自身の内部抵抗を下げる必要がある。セルの内部抵抗には、固体電解質膜の抵抗や電極表面におけるイオン化反応に伴う抵抗、電極材・インタコネクター等のオーム抵抗、及び、各隣間の接合抵抗が含まれる。このうち、各隣間の接合抵抗を低くするには、各隣間のミクロ的密着性を上げる必要がある。

【0004】上記空気極上にインターコネクターを形成する技術としては次のようなものが提案されている。

（1）プラズマ溶射法（特開昭63-81768）：この方法は、以下の各工程からなる。

1. 基体管上に酸素極を固着する工程
2. この基体管の円周上の相対する位置にそれぞれ溶射ガンを配置し、これらの溶射ガンによりインコネクタを酸素極の円周方向の対称な位置にそれぞれ固着する工程
3. このインコネクタの一部及び前記酸素極に電解質材を固着する工程
4. この電解質材上に燃料極を固着する工程
5. 前記電解質材上に前記燃料極と同一材料の保持材を固着する工程

【0005】（2）含浸法（特開昭63-11916

1）：この方法は、多孔質セラミックス管に導電性の金属を含浸して、インターコネクター（集電リード）を形成することを特徴とする。

【0006】（3）シート成形法（特開平2-207456）：この方法においては、電池を形成する固体電解質膜1、酸素側電極膜2、燃料側電極膜3は、グリーンシート状態の3枚の薄膜を積層し、その他の構成材と同時に焼成することで構成されている。

【0007】（4）CVD・EVD法（特開昭61-153280）：この方法においては、酸素源を含む第一反応剤が基材物質中の小孔部を透過し、基材の他面側のハロゲン化金属ガスと反応して、基材上に金属酸化物の膜を形成する。反応生成物である金属酸化物が基材上で成長するにつれて、化学的な蒸着（CVD）により、反応生成物が基材中の複数の小孔部を密に閉め切る。酸素源から成長途上の酸化物層を介する酸素の移動が起こるので、塗膜は電気化学的蒸着（EVD）により成長を続ける。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】上述の従来提案されている技術には次のような問題がある。

(3)

特開平7-320757

3

(1) プラズマ溶射法：同法による膜は、基本的にポーラス（多孔質）である。そのため、固体電解質膜と電極膜との密着性に劣り、したがって、固体電解質と電極間の接合抵抗が大きい。また、溶射法では、ガス不透過性の緻密な膜を形成するためには、膜厚が必要となる。

【0009】(2) 含浸法：焼結助剤成分が基材と反応して、インタコネクタ中の助剤が失われ、その結果インタコネクタが多孔質となるため、緻密で低電気抵抗の膜の形成は困難である。

【0010】(3) シート成形法：グリーンシートの膜厚が厚くなる（最低でも約300 μm ）のと、シートと基板との接合（密着性）に問題がある。

【0011】(4) CVD・EVD法：この方法は、密着性の良い薄膜を形成するのに適している。しかし、成膜を大気と遮断された特殊な雰囲気・物理条件下で行う必要があるため、高価な装置を必要とする。大型の部材用には、当然その部材を収容可能な大型の装置を必要とする。そのため、大形部材への膜付が困難で、かつ生産性も低く、高コストである。また、CVD・EVD法では、形成する膜の材料の組成が限定される。

【0012】本発明は、高導電性（低抵抗）のインタコネクタ、及び、そのようなインタコネクタを低コストかつ大面積の膜として形成できる生産性に優れた製造方法を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明の固体電解質燃料電池インタコネクタは、 La-Sr-Mn 系ペロブスカイト型酸化物からなる空気極上に形成された固体電解質燃料電池インタコネクタであって： $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ （ M はCa、Mg、Srの1種以上、 $0.05 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq 0.1$ ）からなる、上記空気極表面上に形成された第1層と、 $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$ （ M はCa、Mg、Srの1種以上、 $0.05 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq 0.1$ ）からなる、上記第1層上に形成された第2層と、を具備することを特徴とする。

【0014】

【作用】本発明の La-Sr-Mn 系ペロブスカイト型酸化物には、 LaSrMnO_3 の他、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_3$ （ Al はCu、Zn、Ni、Fe、Co、Cr、Al、Ti、Mgの一以上）等が含まれる。また、 La-Sr-Co 系ペロブスカイトも本発明の対象となる。

【0015】第1層の $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ 及び第2層の $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$ の M がCa、Mg、Srの1種以上とした理由は、これらの元素を付加することにより、各層の導電性を向上させ、発電セルの発電性能を上げることができるからである。

【0016】ここで、 x 、 y の値の範囲は、 $0.05 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq 0.1$ に限定される。その理由

4

は、 x がこの範囲外に有る時は、材料の導電性が低下し、 y がこの範囲外にある時は、材料の耐久性が低下する（Ca系の第2相が生成し、これが発電中に分解し、材料が脆化する）ためである。

【0017】本発明の固体電解質燃料電池インタコネクタの第1層の製造方法は上記第1層を、多孔性の層として、上記空気極上に形成する工程と、上記第2層を上記多孔性第1層の上にスラリーコートする工程とを含み；このスラリーコートに用いるスラリーの粘度を1～480cpsに調整し、加圧下又は真空中においてスラリーコートすることを特徴とする。

【0018】ここで、第1層を多孔性とする理由は、第2層との機械的密着性（凹凸）を高めるためである。多孔性第1層の形成方法としては、例えば、スラリーコート法やシート積層法あるいは溶射法を採用できる。

【0019】上記多孔性第1層は、孔径0.05～10 μm 、さらには0.1～1.0 μm のオープンポアを含むものが好ましい。その理由は孔径が0.05 μm 以下の場合、この上部に成膜されるコート層との密着性が乏しく（凸凹効果が小さい為）、また10 μm 以上の時は、コート層の原材料粒子が多孔性第1層の孔中に没落し、コート層の密着性が低下するためである。

【0020】上記第2層のスラリーコートに際しては、スラリーの粉末重量、バインダー、分散剤等を調整することにより、スラリーの粘度を、1～480cps、さらには1～100cps、とすることが好ましい。そして、このような低粘度スラリーを、第1層上加圧下または真空中においてスラリーコートすることが好ましい。その理由は、両層の機械的密着性を高めることができるからである。

【0021】本発明の固体電解質燃料電池インタコネクタの第2層の製造方法は、上記第1層を、粘度1～480cpsのスラリーを用いて加圧下または真空中においてスラリーコートする工程と、上記第2層をスラリーコートする工程と、を含むことを特徴とする。

【0022】この態様の方法においては、第1層を気孔の無い緻密な層とすることができ、この態様の第1層スラリーコート工程は、第1層の方法の第2層スラリーコート工程と同様にして行うことができる。スラリー粘度は、特に好ましくは、100～300cpsである。

【0023】第2層の第2層スラリーコート工程は、特に低粘度のスラリーを使用することのない一般的な方法でよい。

【0024】本発明の固体電解質燃料電池インタコネクタの第3層の製造方法は、上記第1層を、粘度1～480cpsのスラリーを用いて加圧下または真空中においてスラリーコートする工程と、上記第2層を、シート接着焼成方式にて形成する工程と、を含むことを特徴とする。ここで、シート接着焼成方式に用いるグリーンシートの厚さは、極力薄くする（最低200 μm 以下）

ことが好ましい。

【0025】この第3態様においては、第1層が緻密なため、シート接着焼成方式であっても、シートが焼成後に多孔化するような現象が起こるようなことがなく、良好なインタコネクタを形成できる。グリーンシートの厚さを薄くする理由は電気抵抗を減少し、発電性能を向上するためである。

【0026】スラリーコート後の乾燥は、どのような方法でも良いが、乾燥中のクラックを防ぐため、徐々に乾燥させることが望ましい。

【0027】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

実施例1

（1）空気極： LaSrMnO_3 からなる空気極基板（円筒形、外径12mm、内径8mm、長さ100mm）を準備した。

【0028】（2）インターコネクタ第一層塗膜用スラリー調整： $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ の粉末（平均粒径2 μm ）60重量部と、有機溶剤（ α -テルピネオール、エチルアルコール）100重量部、バインダー（エチルセルロース）6重量部、分散剤（ポリオキシエタレンアルキルリン酸エステル）1重量部、消泡剤（ソルビタンセスキオレエート）1重量部とを混合した後、十分攪拌して第一層塗膜用スラリーを調整した。

【0029】（3）インターコネクタ第二層塗膜用スラリー調整： $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CrO}_3$ の粉末（粒径1 μm ）40重量部と有機溶剤（ α -テルピネオール、エチルアルコール）100重量部、バインダー（エチルセルロース）4重量部、分散剤（ポリオキシエタレンアルキルリン酸エステル）1重量部、消泡剤（ソルビタンセスキオレエート）1重量部とを混合した後、十分攪拌して第二層塗膜用スラリーを調整した。このスラリーの粘度は140cpsであった。

【0030】（4）塗膜：上記のように調整した第一層塗膜用スラリーを、空気極表面上に、大気中において、スラリーコート法により塗布した。塗膜厚は80 μm であった。この第一層塗膜を乾燥した後、さらにその上に、上記のように調整した第二層塗膜用スラリーを、スラリーコート法により塗布した。この第二層塗膜厚は60 μm であった。なお、各層用塗膜の厚さは、任意の厚さとできるが、厚20～500 μm が一般的である。

【0031】（5）乾燥、焼成：上記のように塗膜した基板を乾燥（室温で1hr、次に60℃で2hr）し、焼成（1350℃×4hr）した。焼成後の第一層は多孔質（オープンポア径0.2 μm ）であった。

【0032】（6）性能試験：得られた基板を用いて、酸化剤に空気、燃料に加湿水素を用い、1000℃にて発電試験を行った。その結果出力密度として0.45W

/ cm^2 の性能があることを確認した。

【0033】実施例2

（1）空気極： LaSrMnO_3 からなる空気極基板（円筒形、外径12mm、内径8mm、長さ100mm）を準備した。

【0034】（2）インターコネクタ第一層塗膜用スラリー調整： $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ の粉末（平均粒径2 μm ）60重量部と、有機溶剤（ α -テルピネオール、エチルアルコール）100重量部、バインダー（エチルセルロース）8重量部、分散剤（ポリオキシエタレンアルキルリン酸エステル）1重量部、消泡剤（ソルビタンセスキオレエート）1重量部とを混合した後、十分攪拌して第一層塗膜用スラリーを調整した。このスラリーの粘度は170cpsであった。

【0035】（3）インターコネクタ第二層用グリーンシート調整： $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CrO}_3$ の粉末（粒径約1 μm ）、500重量部、バインダー（メチルセルロース）55重量部、水50重量部を混合し、混練機を用いて十分に混練した。次に押出し成形機を用いて厚み300 μm のグリーンシートを作成した。作成したグリーンシートを保管する時には、乾燥クラック防止のため、湿度80%、室温にて保管する。

【0036】（4）塗膜及びインターコネクタ第二層用グリーンシート接着：上記のように調整した第一層塗膜用スラリーを、空気極表面上に、大気中において、スラリーコート法により塗布した。塗膜厚は120 μm であった。この第一層塗膜を乾燥した後、さらにその上に、上記のように調整したグリーンシートを接着した。接着時にはグリーンシートを100～1000 atm の圧力で第一層塗膜体に圧着することが望ましい。もし、グリーンシートが幾分乾燥している場合は、グリーンシートの接着面に対し、たとえば水をスプレーするなどして加湿することで、接着性が向上する。

【0037】（5）乾燥、焼成：上記のように塗膜した基板を乾燥（室温で、2hr、次に60℃で4hr）し、焼成（1350℃×4hr）した。

【0038】（6）性能試験：得られた基板を用いて発電試験を行った。酸化剤として酸素、燃料に加湿水素を用いて1000℃にて行った。その結果、出力密度が0.73W/ cm^2 の性能があることを確認した。

【0039】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように本発明の固体電解質燃料電池インターコネクタ及びその製造方法は以下の効果を発揮する。

- ① 空気極とインターコネクタとの密着性に優れ、高導電性のインターコネクタ構造を提供できる。
- ② 上記①のようなインターコネクタ構造を、低コストで量産できる。

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The solid-electrolyte-fuel-cell interchange connector characterized by providing the following. The 1st layer which is the solid-electrolyte-fuel-cell interchange connector formed on the air pole which consists of a La-Sr-Mn (or Co) system perovskite type oxide, and consists of; $\text{La}_{1-x}\text{Mx+y}\text{MnO}_3$ (M is one or more sorts of calcium, Mg, and Sr, $0.05 \leq x \leq 0.5$, and $0 \leq y \leq 0.1$) and which was formed on the above-mentioned air pole front face. The 2nd layer which consists of $\text{La}_{1-x}\text{Mx+y}\text{CrO}_3$ (M is one or more sorts of calcium, Mg, and Sr, $0.05 \leq x \leq 0.5$, and $0 \leq y \leq 0.1$) and which was formed on the above-mentioned 1st layer front face.

[Claim 2] the process which forms the 1st above-mentioned layer on the above-mentioned air pole as a porous layer, and the process which carries out the slurry coat of the 2nd above-mentioned layer on [of the 1st layer of porosity] the above -- containing --; -- the viscosity of the slurry used for this slurry coat -- 1-480cps The manufacture method of the solid-electrolyte-fuel-cell interchange connector of the claim 1 characterized by adjusting and carrying out a slurry coat to the bottom of pressurization or a vacuum.

[Claim 3] The manufacture method of the solid-electrolyte-fuel-cell interchange connector containing the open pore the 1st layer of whose above-mentioned porosity is Apertures 0.05-10micro according to claim 2.

[Claim 4] About the 1st above-mentioned layer, it is the viscosity of 1-480cps. The manufacture method of the solid-electrolyte-fuel-cell interchange connector of the claim 1 characterized by including the process which carries out a slurry coat to the bottom of pressurization or a vacuum using a slurry, and the process which carries out the slurry coat of the 2nd above-mentioned layer.

[Claim 5] About the 1st above-mentioned layer, it is the viscosity of 1-480cps. The manufacture method of the solid-electrolyte-fuel-cell interchange connector of the claim 1 characterized by including the process which carries out a slurry coat to the bottom of pressurization or a vacuum, and the process which forms the 2nd above-mentioned layer by the sheet adhesion baking method using a slurry.

[Claim 6] Green-sheet ** used for the above-mentioned sheet adhesion baking method is 200 micrometers. The manufacture method of the solid-electrolyte-fuel-cell interchange connector according to claim 5 which is the following.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the interchange connector and its manufacture method of a solid electrolyte fuel cell. It is related with the manufacture method excellent in the mass-production nature which can form the interchange connector and such an interchange connector of high conductivity (low resistance) as a film of a low cost and a large area especially.

[0002]

[Description of the Prior Art] There is a thing of a type which has the power generation cell which consists of fuel-electrode-solid electrolyte-air pole-interchange connectors of multilayer structure in a solid electrolyte fuel cell (it is called Following SOFC). Generally each class of a SOFC cell is the thin film (- with a thickness of several micrometers hundreds of micrometers) of a ceramic metallurgy group, and a cell is manufactured by the method of forming the film of the various quality of the materials one by one on the base. Thus, if oxygen (air) is passed to the air electrode side of the formed SOFC cell and fuel gas (H₂, CO, etc.) is poured to a fuel electrode side, O₂-ion moves within this cell, chemical combustion takes place, between an air electrode and a fuel electrode, potential will arise and power generation will be performed.

[0003] In order to raise the generating efficiency of SOFC, it is necessary to lower own internal resistance of a cell. Ohmic resistance, such as resistance of a solid electrolyte film, resistance accompanying the ionization reaction in an electrode front face, and electrode material, an interconnector, and the contact resistance between each film are contained in the internal resistance of a cell. Among these, in order to make contact resistance between each film low, it is necessary to raise the micro adhesion between each film.

[0004] The following is proposed as technology which forms an interchange connector on the above-mentioned air pole.

(1) Plasma metal spray method (JP,63-81768,A) : this method consists of each following process.

1. Process 2. which fixes oxygen pole on base pipe A thermal spraying gun is arranged in the position on the periphery of this base pipe which faces, respectively, and they are these thermal spraying guns. Process 3. which fixes an in connector to the symmetric position of the circumferencial direction of an oxygen pole, respectively Process 4. which fixes electrolyte material to the part and the aforementioned oxygen pole of this in connector Process 5. which fixes a fuel electrode on this electrolyte agent Process which fixes the maintenance material of the same material as the aforementioned fuel electrode on the aforementioned electrolyte material. [0005] (2) The sinking-in method (JP,63-119161,A) : this method is characterized by sinking a conductive metal into a porosity ceramic pipe, and forming an interchange connector (current collection lead).

[0006] (3) The sheet fabricating method (JP,2-207456,A) : in this method, the solid electrolyte film 1 which forms a cell, the oxygen lateral-electrode film 2, and the fuel lateral-electrode film 3 consist of carrying out the laminating of the thin film of three sheets of a green-sheet state, and calcinating it simultaneously with other components.

[0007] (4) CVD-EVD method (JP,61-153280,A) : -- the first reaction agent which includes the source of oxygen in this method -- the stoma section in the base-material matter -- penetrating -- a base material -- on the other hand, react with near halogenation metal gas, and form the film of a metallic oxide on a base material The resultant has shut densely two or more stoma sections in a base material by chemical vacuum evaporatio (CVD) as the metallic oxide which is a resultant grows on a base material. Since movement of the oxygen through the oxide layer on the way of growth takes place from the source of oxygen, a paint film continues growth by electrochemical vacuum evaporatio (EVD).

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] There are the following problems in the above-mentioned technology by which the conventional proposal is made.

(1) Plasma metal spray method : the film by the law is porous (porosity) fundamentally. Therefore, it is inferior to the adhesion of a solid electrolyte film and an electrode layer, therefore a solid electrolyte and inter-electrode contact resistance are large. Moreover, in a spraying process, in order to form a film with precise gas impermeability, thickness is needed.

[0009] (2) The sinking-in method : since a sintering-acid component reacts with a base material, the assistant in an interconnector is lost and an interconnector serves as porosity as a result, formation of the precise film of low electric resistance is difficult.

[0010] (3) sheet fabricating method: -- the thickness of a green sheet -- thick -- becoming (even the minimum about 300 micrometers) -- a problem is in the junction (adhesion) to a sheet and a substrate

[0011] (4) The CVD-EVD method : this method is suitable for forming a thin film with sufficient adhesion. However, since it is necessary to perform membrane formation under the atmosphere, and special special atmosphere and physical conditions which

were intercepted, expensive equipment is needed. a large-sized member -- the large-sized equipment which can naturally hold the member is needed for a ** Therefore, it is difficult with [to a large-sized member] a film, and, also as for productivity, it is low, and is high cost. Moreover, composition of the material of the film to form is limited by the CVD-EVD method.

[0012] this invention aims at offering the manufacture method excellent in the mass-production nature which can form the interchange connector and such an interchange connector of high conductivity (low resistance) as a film of a low cost and a large area.

[0013]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned technical problem, the solid-electrolyte-fuel-cell interchange connector of this invention the solid-electrolyte-fuel-cell interchange connector formed on the air pole which consists of a La-Sr-Mn system perovskite type oxide -- it is --; $\text{La}_{1-x}\text{Mx+y MnO}_3$ (M -- calcium --) The 1st layer which consists of one or more sorts of Mg and Sr, $0.05 \leq x \leq 0.5$, and $0 \leq y \leq 0.1$ and which was formed on the above-mentioned air pole front face, It is characterized by providing the 2nd layer formed on the above-mentioned 1st layer which consists of $\text{La}_{1-x}\text{Mx+y CrO}_3$ (M is one or more sorts of calcium, Mg, and Sr, $0.05 \leq x \leq 0.5$, and $0 \leq y \leq 0.1$).

[0014]

[Function] $\text{La}_{1-a}\text{Sra Mn}$ [besides LaSrMnO_3] 1-b AbO_3 etc. is contained in the La-Sr-Mn system perovskite type oxide of this invention (A is one or more [of Cu, Zn, nickel, Fe, Co, Cr, aluminum, Ti, and Mg]). Moreover, a La-Sr-Co system perovskite is also set as the object of this invention.

[0015] $\text{La}_{1-x}\text{Mx+y MnO}_3$ of the 1st layer And $\text{La}_{1-x}\text{Mx+y CrO}_3$ of the 2nd layer The reason which M made one or more sorts of calcium, Mg, and Sr is that the conductivity of each class can be raised and it can improve the power generation performance of a power generation cell by adding these elements.

[0016] Here, the range of the value of x and y is limited to $0.05 \leq x \leq 0.5$ and $0 \leq y \leq 0.1$. When [this] it is out of range, the conductivity of material falls [x], and y of the reason is for the endurance of material to fall, when [this] it is out of range (the 2nd phase of calcium system generates, while this generates electricity, it decomposes, and material stiffens).

[0017] the process at which the manufacture method of the 1st mode of the solid-electrolyte-fuel-cell interchange connector of this invention forms the 1st above-mentioned layer on the above-mentioned air pole as a porous layer, and the process which carries out the slurry coat of the 2nd above-mentioned layer on [of the 1st layer of porosity] the above -- containing --; -- the viscosity of the slurry used for this slurry coat -- 1-480cps It adjusts and is characterized by carrying out a slurry coat to the bottom of pressurization or a vacuum.

[0018] Here, the reason for making the 1st layer into porosity is for raising mechanical adhesion (irregularity) with the 2nd layer. As the formation method of the 1st layer of porosity, the slurry coat method, a sheet laminated layers method, or a spraying process is employable, for example.

[0019] The 1st layer of the above-mentioned porosity is 0.05-10 micrometers of apertures. The thing containing the open pore of further 0.1-1.0 micrometer** is desirable. the reason -- an aperture -- 0.05 micrometers adhesion with the coat layer formed by this upper part when it is the following -- scarce (since an uneven effect is small) -- moreover, 10 micrometers the time of being above -- the field material particle of a coat layer -- the hole of the porous first pass -- it is to go to ruin in inside and for the precise nature of a coat layer to fall

[0020] On the occasion of the slurry coat of the 2nd above-mentioned layer, they are 1-480cps and further 1-100cps about the viscosity of a slurry by adjusting the powder weight of a slurry, a binder, a dispersant, etc. Carrying out is desirable. And it is desirable to carry out the slurry coat of such a hypoviscosity slurry under pressurization or a vacuum on the 1st layer. The reason is that it can raise the mechanical adhesion of both layers.

[0021] The manufacture method of the 2nd mode of the solid-electrolyte-fuel-cell interchange connector of this invention is the viscosity of 1-480cps about the 1st above-mentioned layer. It is characterized by including the process which carries out a slurry coat to the bottom of pressurization or a vacuum using a slurry, and the process which carries out the slurry coat of the 2nd above-mentioned layer.

[0022] Let the 1st layer be a precise layer without pore in the method of this mode. The 1st layer slurry coat process of this mode can be performed like the 2nd layer slurry coat process of the method of the 1st mode. slurry viscosity -- especially -- desirable -- 100-300cps it is .

[0023] Especially the 2nd layer slurry coat process of the 2nd mode is good at the common practice which does not use the slurry of hypoviscosity.

[0024] The manufacture method of the 3rd mode of the solid-electrolyte-fuel-cell interchange connector of this invention is the viscosity of 1-480cps about the 1st above-mentioned layer. It is characterized by including the process which carries out a slurry coat to the bottom of pressurization or a vacuum, and the process which forms the 2nd above-mentioned layer by the sheet adhesion baking method using a slurry. Here, as for the thickness of the green sheet used for a sheet adhesion baking method, what is made thin as much as possible (at least 200 micrometers henceforth) is desirable.

[0025] In this 3rd mode, even if the 1st layer is eye a precise hatchet and a sheet adhesion baking method, a good interconnector can be formed so that a phenomenon which is porosity-ized after a sheet's calcinating may not happen. The reason for making thickness of a green sheet thin is for decreasing electric resistance and improving a power generation performance.

[0026] Although what method may be used for it, as for the dryness after a slurry coat, it is desirable to make it dry gradually in order to prevent the crack under dryness.

[0027]

[Example] Hereafter, the example of this invention is explained.

example 1 (1) air pole: -- LaSrMnO₃ from -- the becoming air pole substrate (a cylindrical shape, the outer diameter of 12mm, the bore of 8mm, a length of 100mm) was prepared

[0028] (2) Slurry adjustment for interchange connector first pass paint films : La_{0.6} calcium_{0.4}MnO₃ Powder (2 micrometers of mean particle diameters) 60 weight section, After mixing the organic-solvent (alpha and terpineol, ethyl alcohol) 100 weight section, the binder (ethyl cellulose) 6 weight section, the dispersant (polyoxyethalene alkyl phosphoric ester) 1 weight section, and the defoaming-agent (sorbitan sesquileate) 1 weight section, it stirred enough and the slurry for first pass paint films was adjusted.

[0029] (3) Slurry adjustment for the second layer paint films of an interchange connector : La_{0.6} calcium_{0.4}CrO₃ After mixing the powder (particle size of 1 micrometer) 40 weight section, and the organic-solvent (alpha and terpineol, ethyl alcohol) 100 weight section, the binder (ethyl cellulose) 4 weight section, the dispersant (polyoxyethalene alkyl phosphoric ester) 1 weight section and the defoaming-agent (sorbitan sesquiOREETE) 1 weight section, it stirred enough and the slurry for the second layer paint films was adjusted. the viscosity of this slurry -- 140cps it was .

[0030] (4) Paint film : the slurry for first pass paint films adjusted as mentioned above was applied by the slurry coat method into the atmosphere on the air pole front face. film thickness -- 80 micrometers it was . After drying this first pass paint film, the slurry for the second layer paint films adjusted as mentioned above on it was further applied by the slurry coat method. this second layer film thickness -- 60 micrometers it was . in addition -- although thickness of the paint film for each class is made with arbitrary thickness -- thick -- 20-500 micrometers It is general.

[0031] (5) Dryness, baking : the substrate which carried out the paint film as mentioned above was dried and (they are 2hr(s) at 60 degrees C to 1hr and a degree in a room temperature) calcinated (1350 degree-Cx4hr). The first pass after baking was porosity (0.2 micrometers of diameters of an open pore).

[0032] (6) Performance test : using the obtained substrate, air was used for the oxidizer, humidification hydrogen was used for fuel, and the power generation examination was performed at 1000 degrees C. As a result, they are 0.45 W/cm² as power density. It checked that there was a performance.

[0033] example 2 (1) air pole: -- LaSrMnO₃ from -- the becoming air pole substrate (a cylindrical shape, the outer diameter of 12mm, the bore of 8mm, a length of 100mm) was prepared

[0034] (2) Slurry adjustment for interchange connector first pass paint films : La_{0.8} calcium_{0.2} MnO₃ Powder (2 micrometers of mean particle diameters) 60 weight section, After mixing the organic-solvent (alpha and terpineol, ethyl alcohol) 100 weight section, the binder (ethyl cellulose) 8 weight section, the dispersant (polyoxyethalene alkyl phosphoric ester) 1 weight section, and the defoaming-agent (sorbitan sesquileate) 1 weight section, it stirred enough and the slurry for first pass paint films was adjusted. the viscosity of this slurry -- 170cps it was .

[0035] (3) Green-sheet adjustment for the second layer of interchange connectors : La_{0.75}calcium_{0.25}CrO₃ Powder (1 micrometer of *****), the 500 weight sections, the binder (methyl cellulose) 55 weight section, and the water 50 weight section were mixed, and it fully kneaded using the kneading machine. Next, an extrusion-molding machine is used and it is the thickness of 300 micrometers. The green sheet was created. When keeping the created green sheet, it is kept at 80% of humidity, and a room temperature for dryness crack prevention.

[0036] (4) A paint film and green-sheet adhesion for the second layer of interchange connectors : the slurry for first pass paint films adjusted as mentioned above was applied by the slurry coat method under the atmosphere on the air pole front face. film thickness -- 120 micrometers it was . After drying this first pass paint film, the green sheet adjusted as mentioned above on it was pasted up further. It is desirable to stick a green sheet to a first pass paint film object by pressure by the pressure of 100 - 1000 gr/cm² at the time of adhesion. When the green sheet is dry a little, it is carrying out the spray of the water and humidifying it as opposed to the adhesion side of a green sheet, and an adhesive property improves.

[0037] (5) Dryness, baking : the substrate which carried out the paint film as mentioned above was dried and (in a room temperature, they are 4hr(s) at 60 degrees C to 2hr and a degree) calcinated (1350 degree-Cx4hr).

[0038] (6) Performance test : the power generation examination was performed using the obtained substrate. Humidification hydrogen was used for oxygen and fuel as an oxidizer, and it carried out at 1000 degrees C. Consequently, power density is 0.73 w/cm². It checked that there was a performance.

[0039]

[Effect of the Invention] The solid-electrolyte-fuel-cell interchange connector and its manufacture method of this invention demonstrate the following effects so that clearly from the above explanation.

** It excels in the adhesion of an air pole and an interchange connector, and the interchange connector structure of high conductivity can be offered.

** Interchange connector structure like the above-mentioned ** can be mass-produced by the low cost.

[Translation done.]